

47 002261

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



12.11.2004

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 44 899.3

REC'D 25 NOV 2004

Anmeldetag:

26. September 2003

WIPO

PCT

Anmelder/Inhaber:

Symrise GmbH & Co KG,
37603 Holzminden/DE

Bezeichnung:

Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als
Riechstoff

IPC:

C 11 B 9/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-springlichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Bremen, 25. September 2003
Unser Zeichen: SA 5462-01DE UST/JAN/kli
Durchwahl: 0421/36 35 13

Anmelder/Inhaber: SYMRISE GMBH & CO. KG
Amtsaktenzeichen: Neu anmeldung

Bremen Patentanwälte European Patent Attorneys Dipl.-Ing. Günther Eisenführ Dipl.-Ing. Dieter K. Speiser Dr.-Ing. Werner W. Rabus Dipl.-Ing. Jürgen Brügge Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt Dipl.-Ing. Klaus G. Göken Jochen Ehlers Dipl.-Ing. Mark Andres Dipl.-Chem. Dr. Uwe Stilkenböhmer Dipl.-Ing. Stephan Keck Dipl.-Ing. Johannes M. B. Wasiljeff Patentanwalt Dipl.-biotechnol. Heiko Sendrowski	Hamburg Patentanwalt European Patent Attorney Dipl.-Phys. Frank Meier
Rechtsanwälte Rainer Böhm Nicol A. Schrömgens, LL. M.	München Patentanwälte European Patent Attorneys Dipl.-Phys. Heinz Nöth Dipl.-Wirt.-Ing. Rainer Fritsche Lbm.-Chem. Gabriele Leißler-Gers Dipl.-Ing. Olaf Ungerer Patentanwalt Dipl.-Chem. Dr. Peter Schuler
Rechtsanwälte Ulrich H. Sander Christian Spintig Sabine Richter Harald A. Förster	Berlin Patentanwälte European Patent Attorneys Dipl.-Ing. Henning Christiansen Dipl.-Ing. Joachim von Oppen Dipl.-Ing. Jutta Kaden Dipl.-Phys. Dr. Ludger Eckey
Martinistraße 24 D-28195 Bremen Tel. +49-(0)421-3635 0 Fax +49-(0)421-3378 788 (G3) Fax +49-(0)421-3288 631 (G4) mail@eisenfuhr.com http://www.eisenfuhr.com	Alicante European Trademark Attorney Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt

Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die Verbindung enthaltende Riechstoffkompositionen und parfümierte Artikel sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition mit der Verbindung.

- 5 Trotz einer Vielzahl bereits vorhandener Riechstoffe besteht in der Parfümindustrie auch weiterhin ein genereller Bedarf an neuen Riechstoffen, die über Ihre primären, nämlich geruchlichen Eigenschaften hinaus zusätzliche positive Sekundäreigenschaften besitzen, wie z.B. eine höhere Stabilität unter bestimmten
- 10 Anwendungsbedingungen, eine höhere Ausgiebigkeit, ein besseres Haftungsvermögen oder aber auch bessere dermatologische und toxikologische Resultate gegenüber vergleichbaren Riechstoffen.

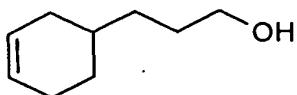
Gerade in der jüngsten Vergangenheit wurden bezüglich der zuletzt genannten Eigenschaften zunehmend Bedenken gegenüber einigen häufig eingesetzten Riechstoffen geäußert. Es ist zu erwarten, dass deren Einsatz zukünftig limitiert wird oder auf den Einsatz gänzlich verzichtet werden muss. Ein solcher Riechstoff ist z.B. Zimtaldehyd, der, wie sein Name schon sagt, sich durch einen ausgeprägten Zimtgeruch auszeichnet.

Es besteht daher in der Parfümindustrie ein Bedarf an weiteren Riechstoffen, die sich zur Herstellung von Riechstoffkompositionen oder parfümierten Artikeln eignen. Insbesondere besteht ein Bedarf an Riechstoffen mit Zimtcharakter, die in der Lage sind, in Riechstoff-, insbesondere Parfümkompositionen einen zimtartige Geruchsnote zu erzeugen. Die Riechstoffe sollen insbesondere keine negativen toxikologischen Eigenschaften haben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die erfindungsgemäß Verwendung nach Anspruch 1, die Riechstoffkomposition oder den parfümierten Artikel nach Anspruch 4 und das Herstellungsverfahren für eine Riechstoffkomposition nach Anspruch 8 gelöst.

Der Erfindung liegt u.a. die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass sich die Verbindung 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff eignet. Der Riechstoff kann als R-konfiguriertes Enantiomer, S-konfiguriertes Enantiomer oder beliebiges Gemisch der beiden Enantiomeren, insbesondere als Racemat, vorliegen.

Die Strukturformel von 3-Cyclohexenyl-1-propanol (IUPAC: Cyclohex-3-enylpropan-1-ol) ist nachfolgend wiedergegeben:



Die Verbindung ist an sich aus der Literatur bekannt:

J. Org. Chem. 1968, 33(7), 2991-2993 beschreibt die Synthese von 3-Cyclohexenyl-1-propanol ausgehend von 3-Cyclohexenylcarbonylchlorid durch Grignard-Reaktion mit Ethylenoxid.

5 In Synthesis 1976, 6, 391-393 wird u.a. am Beispiel von 3-Cyclohexenyl-1-propanol eine neuartige Synthese von primären Alkoholen unter Aktivierung einer Cyanogruppe beschrieben.

10 In J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 4, 233-234 wird über eine neue Synthese von 3-Cyclohexenyl-1-propanol durch reduktive Carbonylierung von Alkenen mit zwitterionischen Rhodium-Komplexen als Katalysatoren berichtet.

In allen Publikationen wird nichts über die olfaktorischen Eigenschaften von 3-Cyclohexenyl-1-propanol ausgesagt.

15 Es wurden nun gefunden, dass sich 3-Cyclohexenyl-1-propanol hervorragend zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer oder mehreren der Noten hydrozimtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eines Nachgeruchs mit einer oder mehreren der Noten rosig, fruchtig, damascenon-artig eignet.

20 Besonders eignet sich 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken einer zimtartigen Geruchsnote. Die Tatsache, dass diese Verbindung einen ausdrucksstarken zimtartigen Geruch aufweist ist besonders überraschend, da es sich nicht - wie bei den gängigen Riechstoffen mit zimtartiger Geruchsnote - um einen aromatischen Aldehyd, sondern um einen alicyclischen Alkohol handelt.
25 Üblicherweise führt ein Wechsel der Funktionalitäten auch bei sonst strukturell ähnlichen Verbindungen zu deutlich unterschiedlichen olfaktorischen Eigenschaften. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt

exemplarisch ausgewählte Duftbeschreibungen strukturell ähnlicher alicyclischer Alkohole und bekannter Aldehyde (Quelle: S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common 5 Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001). Wie ersichtlich zeigt keiner der Alkohole eine zimtartige Geruchsnote. Dagegen ist eine solche Geruchsnote typisch für aromatische Aldehyde. Somit war es besonders überraschend, dass der erfindungsgemäße Alkohol eine zimtartige Geruchsnote aufweist.

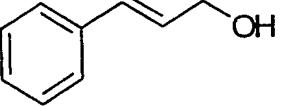
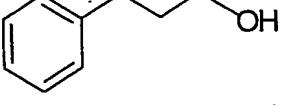
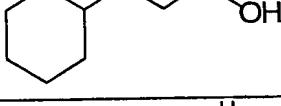
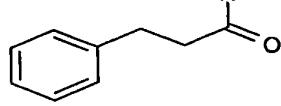
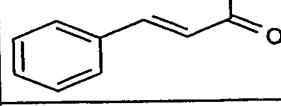
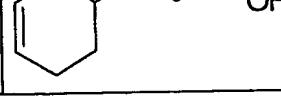
<u>Name</u>	<u>Struktur</u>	<u>Geruchsbeschreibung</u>
Zimtalkohol		süß, balsamisch, blumig, Hyacinthe, Rosen-Aspekte
Dihydrozimtalkohol		süß, balsamisch, Hyacinthe, blumig, warm und mild
Cyclohexylpropanol		sehr mild, süß, balsamisch, blumig, weniger blumig als Hydrozimtalkohol, keine Rosen-Aspekte
Dihydrozimtaldehyd		Hyacinthe, erdig, warm, Kirsche, Zimt, Pflaume
Zimtaldehyd		Zimt, würzig, aromatisch, Nelke, süß, Kassia
Cyclohexenylpropanol		Hydrozimtalkohol, pilzig, Heu, balsamisch, Rosalva, rosig, Phenylethylalkohol, Zimt, Styrox, süß, blumig

Tabelle 1

10 Erfindungsgemäß enthält weiterhin eine Riechstoffkomposition oder ein parfümierter Artikel 3-Cyclohexenyl-1-propanol. Die olfaktorischen Eigenschaften, stofflichen Eigenschaften, wie Löslichkeit in gängigen

kosmetischen Lösungsmitteln, Kompatibilität mit den gängigen weiteren Bestandteilen derartiger Produkte, etc., sowie die toxikologische Unbedenklichkeit der Verbindung unterstreichen die besondere Eignung der Verbindung für die genannten Einsatzzwecke.

- 5 Besonders bevorzugt sind Riechstoffkompositionen oder parfümierte Artikel, die eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol enthalten, die ausreicht, um eine zimtartige Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
- 10 Ferner ist bevorzugt, wenn eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol in Riechstoffkompositionen oder parfümierte Artikel enthalten ist, die ausreicht, um eine oder mehrere der Geruchsnoten hydrozimtalkoholartig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eine oder mehrere der Nachgeruchsnoten rosig, fruchtig, damascenon-artig zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
- 15 Eine Riechstoffkomposition wird erfindungsgemäß hergestellt, indem 3-Cyclohexenyl-1-propanol mit üblichen weiteren Bestandteilen einer Riechstoffkomposition vermischt wird, wobei das 3-Cyclohexenyl-1-propanol in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um der Riechstoffkomposition eine Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken. Dabei werden insbesondere zimtartige Geruchsnoten in vielfältigen Parfümkompositionen eingesetzt, z.B. auch in Blumenduft-Themen. Das untenstehende Beispiel eines „Weißeblüten“-Duftthemas demonstriert in anschaulicher Weise den olfaktorischen Effekt von 3-Cyclohexenyl-1-propanol.
- 20 25 3-Cyclohexenyl-1-propanol eignet sich wegen seiner olfaktorischen Eigenschaften vorzüglich für den Einsatz in Parfümkompositionen. Die Verbindung kann dabei als Einzelstoff oder einer Vielzahl weiterer Riechstoffe kombiniert in einer zahlreichen Produkten verwendet werden. Besonders vorteilhaft lässt sich die Verbindung mit anderen

Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen Parfümkompositionen kombinieren.

Beispiele für Riechstoffe, mit denen der erfindungsgemäße Alkohol vorteilhaft kombiniert werden können, finden sich z.B. in S. Arctander, 5 Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001. Im einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, 10 Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B.

Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos -Absolue; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; 15 Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos- 20 Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl ; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl 25 römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl ; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; 30 Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur;

Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl;
Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue;
Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl;
Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl;

5 Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl;
Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl;
Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch;
Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl;
Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl;

10 Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt;
Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl;
Weinhufenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue;
Zimtblätteröl; Zimtrindenöl sowie Fraktionen davon, bzw. daraus
isolierten Inhaltsstoffen;

15 **Einzel-Riechstoffe** aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-Caren; α -Pinen; β -Pinen; α -Terpinen; γ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

20 der aliphatischen Alkohole wie z.B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;

25 der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z.B. Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-

undecadien; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd; 1-(1-Methoxy-propoxy)-(E/Z)-3-hexen;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Undecensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 3,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-säurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

der Ester von aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetooacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-yacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenyl-isobutyrat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamylloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat; 4-Methyl-2-pentyl-crotonat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z. B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavandulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-

Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie
deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate,
Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate und 3-
Methyl-2-butenoate;

5 der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Geranal; Neral;
Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-
dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylacetone; sowie
die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranal, Neral, 7-Hydroxy-3,7-
dimethyloctanal;

10 der cyclischen Terpenalkohole wie z. B. Menthol; Isopulegol; alpha-
Terpineol; Terpinenol-4; Menthan-8-ol; Menthan-1-ol; Menthan-7-ol;
Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol;
Guajol; sowie deren Formate, Acetate, Propionate, Isobutyrate,
Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate
15 und 3-Methyl-2-butenoate;

20 der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Menthon;
Isomenthon; 8-Mercaptomenthan-3-on; Carvon; Campher; Fenchon;
alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon;
alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-
Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon;
gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on;
1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-
methanonaphthalen-8(5H)-on; 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-
1-yl)-2-butenal; Nootkaton; Dihydronootkaton; 4,6,8-Megastigmatrien-
25 3-on; alpha-Sinensal; beta-Sinensal; acetyliertes Cedernholzöl
(Methylcedrylketon);

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol; 3,3,5-
Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-

Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; 1,1-Dimethoxycyclododecan; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopantanone; 2-Heptylcyclopantanone; 2-Pentylcyclopantanone; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-one; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-one; 3-Methyl-4-cyclopentadecenone; 3-Methyl-5-cyclopentadecenone; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-one; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-one; 9-Cycloheptadecen-1-one; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

5 der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-propanon; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

10 der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 2-Cyclopentylcyclopentylcrotonat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methanoctahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

15 20 der Ester cycloaliphatischer Alkohole wie z.B. 1-Cyclohexylethylcrotonat;;

der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-Methyldihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-
Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-
5 Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-
Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-
phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-
phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol;
3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-
Isopropylphenyl)ethanol;

10 der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen
Carbonsäuren wie z.B. Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat;
Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-
Phenylethylisobutyrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat;
alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat;
15 Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; 4-Methoxybenzylacetat;

20 der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-
Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether;
Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal;
Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal;
2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-
m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

25 der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd;
Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-
Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-
dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-
(4-tert.-butylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-isobutylphenyl)propanal; 3-
(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd;
alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-
phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-
30 methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-

Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-

5 dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; 2-Benzofuranylethanon; (3-Methyl-2-benzofuranyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

10

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoësäure; Phenylessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethyl-phenylacetat; Methylcinnamat;

15 Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

20

der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäurenitril; 3-Methyl-5-phenylpentansäurenitril; Methylanthranilat; Methyl-N-methylanthranilat; Schiff'sche Basen von Methylanthranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; 2-(3-Phenylpropyl)pyridin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol;

5 Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

10 der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 4-Methyl-1,4-decanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecanoat; Ethylen-1,13-tridecanoat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

15

20 In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Menge des erfindungsgemäßen Alkohols 0,01 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.% und besonders bevorzugt 0,5 bis 70 Gew.%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition.

Nachfolgend wird die Erfindung in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Parfümkomposition mit 3-Cyclohexenyl-1-propanol

Allylcyclohexylpropionat	3,00
Amylsalicylate	2,00
Benzylacetate	64,00
Citral 10%DPG	2,00
Citronellol inactive	122,00

Cyclamenaldehyde	9,00
Dihydromyrcenol	3,00
Dimethylbenzylcarbinylacetat	3,00
Ethylsalicylat 10%DPG	2,00
Eugenol	3,00
Indoflor 10 %DPG ¹⁾	16,00
Galaxolide 50%DEP ²⁾	164,00
Geraniol synth.	34,00
Dihydromethyljasmonate	6,00
Heliotropin	4,00
Hexylzimtaldehyd	121,00
2,4-Dimethyl-3-cyclohexene-1-carbaldehyde	3,00
Hydroxycitronellal	42,00
Indol	6,00
Isobutylsalicylat	1,00
Lavandinöl	6,00
Lemonöl	2,00
Acetylcedren	9,00
Lilial ³⁾	190,00
Linalool synth.	32,00
Linalylacetat synth.	8,00
Methylanthranilat 10%DPG	4,00
Nerol	8,00
Orangenöl	6,00
Phantolide ⁴⁾	4,00
Phenylacetaldehyddimethylacetal	6,00
Phenylethylalkohol	74,00
Rosatol 10%DPG	6,00
Sandelholzöl	3,00
Sandranol ⁵⁾	16,00
Skatol 1%DPG	2,00
Tonalid ⁶⁾	2,00
Trifernal ⁷⁾	2,00
3-Cyclohexenyl-1-propanol	<u>10,00</u>
Gesamt	1000,00

1) Handelsname der Fa. Symrise, Holzminden, D

2) Handelsname der Fa. IFF, New Jersey, US

3) Handelsname der Fa. Givaudan, Zürich, CH

5 4),6) Handelsname der Fa. PfW, Barneveld, NL

5) Handelsname der Fa. Symrise, Holzminden, D

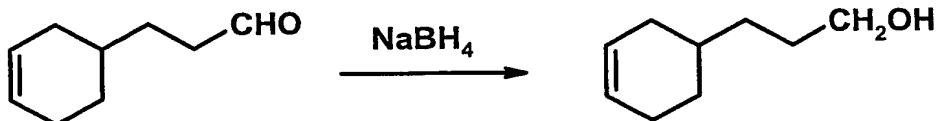
7) Handelsname der Fa. Firmenich, Genf, CH

Geruchsbeschreibung der Parfümkomposition: blumig, Maiglöckchen,

10 sehr natürlich, sehr weich, Iris.

Nach Meinung der Parfümeure erwacht diese Riechstoffkomposition dadurch zu neuem Leben. Der Eindruck von Blumigkeit wird erheblich verstärkt. 3-Cyclohexenyl-1-propanol fügt sich gut in die Komposition ein und kombiniert gleichzeitig die animalischen Aspekte wie z.B. Indol 5 hervorragend mit den blumigen Noten. Es verleiht der Komposition einen gewissen Glanz, rundet sie ab und verleiht ihr Natürlichkeit. Außerdem besitzt 3-Cyclohexenyl-1-propanol eine starke fixierende Wirkung.

Darstellung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol



10

69 g (0,5 mol) 3-Cyclohexenyl-1-propanal - ein kommerziell erhältliches Hydroformylierungsprodukt von Vinylcyclohexen - wurden in 150 ml Methanol vorgelegt. Anschließend wurde eine Lösung aus 9 g (0,24 mol) Natriumborhydrid und 0,094 g 50%ige Natronlauge in 25 g Wasser so 15 zugetropft, dass die Innentemperatur 30°C nicht überschritt. Es wurde weitere 2 h bei 20°C gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen. Der Rückstand wurde mit 20 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das 20 Lösungsmittel abgezogen und im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 63 g (90 %) und Sdp.: 105°C / 5 mbar

Spektroskopische Daten von 3-Cyclohexenyl-1-propanol:

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, TMS= 0 ppm): δ = 5,65 (s, 2 H); 3,6 (t, 2 H, J= 6 Hz); 3,42 (s, 1 H); 2,0 – 2,15 (m, 3 H); 1,5 – 1,8 (m, 5 H); 1,18 – 1,28 (m, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 25,26; 28,91; 30,02; 31, 86; 32,68; 5 33,36; 62,68; 126,22; 126,71.

MS (m/e, %): 140 (M,10); 122 (15); 107(15); 96 (15); 94 (50); 93 (45); 81 (55); 80 (70); 79 (100); 67 (25).

Patentansprüche

1. Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder 5 Verstärken einer zimtartigen Geruchsnote dient.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder 10 Verstärken eines Geruchs mit einer oder mehreren der Noten Hydrozimtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eines Nachgeruchs mit einer oder mehreren der Noten rosig, fruchtig, Damascenon-artig dient.
4. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel enthaltend 3-Cyclohexenyl-1-propanol.
5. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel nach Anspruch 4, 15 enthaltend eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die ausreicht, um eine zimtartige Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
6. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel nach Anspruch 4, 20 enthaltend eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die ausreicht, um eine oder mehrere der Geruchsnoten Hydrozimtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eine oder mehrere der Nachgeruchsnoten rosig, fruchtig, Damascenon-artig zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
7. Riechstoffkomposition nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Riechstoffkompositionen eine 25

Parfümöl-Komposition ist und eine eingesetzte Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol 0,01 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.% und besonders bevorzugt 0,5 bis 70 Gew.%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition, beträgt.

5 8. Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition, mit folgendem Schritt:

10

- Vermischen von 3-Cyclohexenyl-1-propanol mit üblichen Bestandteilen einer Riechstoffkomposition, wobei das 3-Cyclohexenyl-1-propanol in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um den der Riechstoffkomposition eine Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine neuartige Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die Verbindung enthaltende Riechstoffkompositionen und parfümierte Artikel sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition mit der Verbindung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.